

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI
(c) 1999 DERWENT INFO LTD. All rts. reserv.

004573924

WPI Acc No: 86-077268/198612

Ionically conductive macromolecular material - comprising crosslinked ethylene oxide copolymer contg. salt, pref. lithium perchlorate in soln.

Patent Assignee: HYDRO-QUEBEC (HYDR-N); SOC NAT ELF AQUITAINE (ERAP)

Inventor: CHABAGNO J M; MULLER D

Number of Countries: 014 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
EP 174894	A	19860319	EP 85401743	A	19850906		198612 B
FR 2570224	A	19860314					198617
JP 61083249	A	19860426	JP 85200401	A	19850910		198623
CN 8506838	A	19870311					198822
CA 1269702	A	19900529					199028
EP 174894	B	19910102					199102
DE 3581026	G	19910207					199107
JP 94023305	B2	19940330	JP 85200401	A	19850910	C08L-071/02	199416

Priority Applications (No Type Date): FR 8413925 A 19840911

Cited Patents: DE 3317761; EP 119912; EP 149393; EP 37776; EP 78505; FR 1229090; GB 2118763

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
EP 174894	A	F	11			
Designated States (Regional): AT BE CH DE GB IT LI LU NL SE						
EP 174894	B					
Designated States (Regional): AT BE CH DE GB IT LI LU NL SE						
JP 94023305	B2		4	Based on		JP 61083249

Abstract (Basic): EP 174894 B

An ionically conductive macromolecular material comprises a salt dissolved in a crosslinked copolymer comprising ethylene oxide and a second unit which maintains the polyether character of the chain and present in a molar amt. of less than 30%, the second unit being randomly distributed in the polyether chains.

Pref. the crosslinked copolymer is obtd. by reaction of crosslinkable gps. with crosslinking agent(s) which give very short crosslinking bridges, the latter pref. comprising an at least divalent metal atom or metalloid from Si, Cd, B, Ti, Al, Zn, Mg or Sn.

USE/ADVANTAGE - As an electrolyte for producing high performance composite electrodes. The prod. has improved conductivity at room temp. Anionic transport no. is also reduced.

(11pp Dwg.No.0/0)

Abstract (Equivalent): EP 174894 B

Ionically conductive macromolecular material consisting of a solution of a salt in a statistical crosslinked copolymer of ethylene oxide and one second unit selected for preserving the polyether nature of the chain and present in the copolymer in a molar quantity of between 1.5 and 30%, characterised in that the said statistical crosslinked copolymer incorporates crosslinks comprising at least one atom of an element which is at least divalent selected from silicon, cadmium, boron, titanium, aluminium, zinc, magnesium and tin or resulting from the free radical or ionic crosslinking of unsaturated bonds distributed along or at the end of the corresponding non-crosslinked copolymer chains.

Derwent Class: A25; A85; L03; X12; X16

International Patent Class (Main): C08L-071/02

International Patent Class (Additional): C08G-065/04; C08G-079/10;

C08J-003/24; C08K-003/24; C08L-063/10; H01B-001/12; H01M-004/60;

H01M-006/18

⑩ 日本国特許庁(J-P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-83249

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和61年(1986)4月26日
 C 08 L 71/02 8319-4J
 C 08 K 3/24
 // C 08 G 65/32 101 8319-4J 審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 固体ポリマー電解質

⑯ 特 願 昭60-200401

⑰ 出 願 昭60(1985)9月10日

優先権主張 ⑱ 1984年9月11日 ⑲ フランス(FR) ⑳ 8413925

㉑ 発 明 者 ダニエル・ミュレル フランス国、64000・ポー、リュ・フレデリック・ミストラル・12

㉒ 発 明 者 ジャン・ミツシエル・シャバニヨ フランス国、64000・ポー、リュ・ドウ・スエード・9

㉓ 出 願 人 ソシエテ・ナシオナル・エルフ・アキテーヌ フランス国、92400・クールブヴオワ、ラ・デファンス・6、プラス・ドウ・ラ・クポール・6、ツール・エルフ

㉔ 出 願 人 イドロ・ゲベック カナダ国、ケベック、モンレアル、ウエスト・ブルヴァール・ドルチエステル・75

㉕ 代 理 人 弁理士 川口 義雄

明 細 書

1. 発明の名称

固体ポリマー電解質

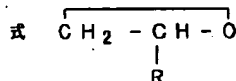
2. 特許請求の範囲

- (1) エチレンオキシドとポリエーテル特性を維持する鎖が得られるように選択された第2のモノマー単位とのコポリマー中の溶解塩から成り、前記第2モノマー単位が30モル%未満の量で存在しており、ポリエーテル鎖の内部にランダムに分布していることを特徴とするイオン伝導性高分子材料。
- (2) コポリマーが、架橋可能な官能基と極めて短い架橋ブリッジを生じるように選択された1種以上の架橋剤との反応によって得られる架橋コポリマーであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のイオン伝導性高分子材料。
- (3) 架橋ブリッジが、ケイ素、カドミウム、ホウ素、チタン、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム及

ビスズから選択され2個以上の金属原子又はメタロイド原子を1つ以上含むことを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載のイオン伝導性高分子材料。

- (4) 前記金属原子又はメタロイド原子が酸素原子によって少なくとも1つの重合鎖に結合されていることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載のイオン伝導性高分子材料。

(5) コポリマーの第2モノマー単位が



で示されるエーテル酸化物から選択されており、式中のRが、特に炭素原子1~12個好ましくは1~4個を含むアルキルもしくはアルケニル基又は基 $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{R}_a - \text{R}_a$ を示しており、この式中のR_aは上記Rと同義であり、R_eは式 $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_p$ のポリエーテル鎖を示

しており、 p は 0~10であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のイオン伝導性高分子材料。

(d) コポリマーの第2モノマー単位が環内に3つより多いリンクを含む置換又は未置換の環状エーテル酸化物から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のイオン伝導性高分子材料。

(e) 基 R がアルキル基であること、及び第2のモノマー単位が0(0を含まず)~25モル%の割合で存在することを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の高分子材料。

(f) 塩が過塩素酸リチウムであること、及び、第2のモノマー単位が1.5~25%の割合で存在することを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載の高分子材料。

(g) 架橋コポリマー中の溶解塩から成り、前記コ

- 3 -

上含んでおり前記原子が酸素原子によって1つ以上の重合鎖に結合されていることを特徴とするイオン伝導性高分子材料。

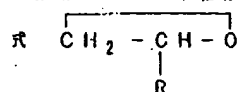
3. 発明の詳細な説明

本発明は、イオン化合物を溶解状態で含有するコポリマーから成る新規な固体ポリマー電解質に係る。本発明は更に、高性能複合電極を製造するための該電解質の使用に係る。また本発明は、かかる電解質の製法に係る。

固体ポリマー電解質の原理は欧州特許第13199号に記載されている。該特許では高分子材料としてホモポリマー特にポリエーテル又はコポリマーが使用される。フランス特許出願公開第2485274号「イオン伝導性高分子材料をベースとする固体電解質」については電解質として架橋エラストマー複合材料を使用することが提案されている。イソシアネートにより架橋可能なヒドロキシル官能

- 5 -

ポリマーがエチレンオキシドと第2モノマー単位とのランダムコポリマーであることを、及び、前記第2モノマー単位が



[式中、 R は特に炭素原子1~12個好ましくは1~4個を含むアルキル又はアルケニル基を示すか又は基 $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{Re} - \text{Ra}$ を示しており、この式の Ra は上記 R と同様であり Re は式 $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_p$ で示されるポリエーテル基を示し p は0~10である]

で示されるエーテル酸化物、又は、環内に3つより多いリンクを含む置換もしくは未置換の環状エーテル酸化物から選択されること、及び、前記コポリマーが架橋可能な官能基と1種以上の架橋剤との反応により得られること、及び、前記架橋剤が2価以上の金属又はメタロイドの原子を1個以

- 4 -

基を含むポリマーを出発物質とし、架橋によって網状ウレタン構造を形成する。網状構造内部で前記ヒドロキシル官能基はアノード及び/又はカソードの諸元素と反応してポリマーの分解をコントロールする。従って不可逆的酸化又は還元によりカソード又はアノードの材料の一部が消費されるに伴って、ポリマーはエラストマー結合剛たる機能を失い得なくなる。

上記架橋方法で得られる製品は、イソシアネートによって開始される網状構造の結節のサイズが大きいのでカチオンの非溶媒化部分の容量%(又は質量%)が大きい。このため塩の溶解及び/又は解離が妨害され、導電率が低下する。特に脂肪族イソシアネート使用の場合に結節サイズが大きい。溶媒化(溶媒和)の効率を良くするために出発機能ポリマーの分子量を増加させてもよい。しかし乍ら、一般には、分子量を増加させると低導

- 6 -

結晶化現象が生じて複合ポリエーテル塩のイオン伝導率が低下する。

これら結晶化現象が最小になるように該特許出願の実施例は、エチレンオキシドをベースとしエチレンオキシドに対して種々の割合の第2モノマー単位を混合させている。これらのコポリマーは主としてトリシーケンス形コポリマー(copolymères tri-séquences)である。

これらシーケンス形コポリマー特にエチレンオキシド-プロピレンオキシド-エチレンオキシド(OE-OP-OE)形のトリシーケンス形のコポリマーでは、相分離現象が急速に生じるので分子量の増加が難しい。従って、常温では対応するホモポリマーと同様の欠点が生じる。

溶解質の特性を改良するため、特に常温での導電性を改良するために、本発明は、エチレンオキシドと第2のモノマー単位とのコポリマーに溶解

- 7 -

$\text{CH}_2 - \text{O})_p$ で示されるポリエーテル基を示し p は 0~10である]、又は一環内に3つより多いリンクを含む置換又は未置換の環状エーテル酸化物。

環状エーテル酸化物としては例えばテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、ジオキサラン及びそれらの置換誘導体があり、また、オキセタンタイプの環状化合物がある。

第1の実施態様によれば、基Rがアルコール基好ましくはメチル基であり第2モノマー単位はモノマー単位総数に対して0(0を含まず)~25モル%の割合で存在している。パーセンテージの値は、溶解塩の性質と使用温度とに従って選択される。

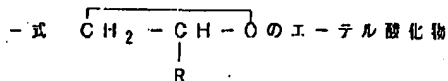
好ましくは、塩が過塩素酸リチウムるときこのパーセンテージは1.5~25%であり、塩がトリフルオロメタンスルホン酸リチウムるとき5%より大きい。

- 9 -

した塩から成るイオン伝導性高分子材料を提供する。第2のモノマー単位は、鎖のポリエーテル特性を維持するように選択されており30%未満のモル比で存在しポリエーテル鎖の内部にランダムに(d'une manière statistique)分布している。前記コポリマーは好ましくは架橋コポリマーである。

モルパーセントはモノマー単位の総数に対する割合で示されている。

本発明を実施するためには、第2モノマー単位が以下の物質から選択されたコポリマーを選ぶのが好ましい。



[式中のRは特に炭素数1~12好ましくは1~4のアルキル、アルケニル又はアルキニル基を示す] 基 $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{Re} - \text{Ra}$ を示しており、式中のRaは上記Rと同義でありReは式 $(\text{CH}_2 -$

- 8 -

本発明によるイオン伝導性の架橋ランダム高分子材料を得るために、化学的方法又は物理化学的方法で架橋される官能基を利用するいかなる架橋方法を使用してもよい。

好ましくは前記架橋コポリマーは、架橋可能な反応基を1種類以上の架橋剤と反応させて切られる。前記コポリマーは例えば2個以上の金属又はメタロイドの原子を少なくとも1個含む極めて短い架橋ブリッジを有する。上記金属は、ケイ素、カドミウム、ホウ素、チタン、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム及びスズから選択されており、この原子が好ましくは酸素原子によって少なくとも1つの重合鎖に結合されている。

例えば、ポリエーテルタイプのポリマーの側鎖又は末端基たるヒドロキシル官能基又はその金属塩の反応によって架橋させる方法を使用してもよい。かかる方法は、1984年1月2日のフランス特

- 10 -

許出願第84 00006号及び1984年 5月29日のフランス特許出願第84 08417号に記載されている。

本発明のコポリマーは好ましくは三次元的に架橋されて網状構造を形成するが、イオン伝導性高分子材料中に二次元的結合ブリッジが存在してもよい。

本発明では、更に、鎖に沿って分布するか又は鎖末端に存在する不飽和をイオン法又はラジカル法で架橋してもよい。

本発明によって非架橋コポリマー、モノポリマー及びフランス特許出願第 2485274号に記載のシーケンス形架橋コポリマーに比較して改良された特性をもつイオン伝導性材料が得られることは以下の実施例より明らかであろう。特にこれらの材料の常温でのイオン伝導率が改良される。これらの改良の原因は、ランダムコポリマーの使用によって出発オリゴマーの分子鎖が増加し同時に網

- 11 -

果を比較する。

$$\sigma = 10^{-6} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}) = T - 6$$

$$\sigma = 10^{-5} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}) = T - 5$$

$$\sigma = 10^{-4} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}) = T - 4$$

実施例 1

エチレングリコールポリオキシドを出発物質とし、第1方法では脂肪酸トリイソシアネートの存在下で架橋し、第2方法ではメチルトリクロロシランの存在下で架橋し、第3方法ではトリオクチルアルミニウムの存在下で架橋して分子量3000の架橋ポリエチレンオキシドを製造する。

3種の高分子材料は、比O/Li = 12の過塩素酸リチウムを溶解状態で含有している。

第1材料は、ポリウレタンタイプの長い架橋ブリッジを含む網状構造を有する。第2材料及び第3材料に於いては架橋ブリッジが短い。

得られた導電率の結果を表Iの(i)に示す。

- 13 -

状構造の結節のマイナス効果が最小になるからである。ランダムコポリマーを使用しないと、低温で結晶化現象及び/又は相分離が生じるであろう。シーケンス形コポリマーに比較して本発明で得られる付加的利点はアニオン輸率が減少することである。

本発明の特徴及び利点は、以下の比較実施例との対比によってより明らかに理解されよう。いずれにしてもこれら実施例は非限定例として示されたものである。

以下の実施例では、本発明の材料と従来技術の材料とを比較する。より詳細にはこれら従来技術の材料は、架橋ホモポリマー、ホモポリマー混合物、及び、網状構造の結節が大きいシーケンス形架橋コポリマーから成る。これらはフランス特許出願第 2485274号に記載されている。

全ての材料について以下の導電率が得られた結

- 12 -

実施例 2

この実施例では実施例1と同様にテストするが、比O/Li = 12/1をもつ分子量8500のトリ-シーケンスOE-OP-OE形ブロックコポリマーを製造する。

実施例1と同様に3種の架橋方法で得られた結果を表Iの(ii)に示す。

上記2つのテストシリーズ(実施例1、実施例2)は従来技術に対応する。

実施例 3

3種の架橋方法により得られた分子量10000の本発明のエチレンオキシド-プロピレンオキシドランダムコポリマーをテストする。実施例3及び4のコポリマーは25モル%のプロピレンオキシドを含有しており分子量10000であるが、実施例3ではO/Li = 12/1であり実施例4ではO/Li = 20である。

- 14 -

実施例 4-7

表 I の No. 4 ~ No. 7 の化合物に関して同様にテストする。

実施例 8

この実施例ではエチレンオキシド-メチルグリシジルエーテルの架橋ランダムコポリマーをテストする。

結 果

実施例 1 ~ 8 までの結果を表 I にまとめる。実施例 1 及び 2 は従来技術に対応する。実施例 2 はフランス特許公開第 2485274 号に例示された生成物に関するテストであり該特許の実施例 2 に比較され得る。

該特許の実施例 2 では 50°C で $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ の導電率が得られるが、本発明の実施例 2 では $T-4 = 110^{\circ}\text{C}$ である。

フランス特許公開第 2485274 号の実施例 2 と本

発明の実施例 2 との結果の差は当業者には明らかな以下の理由によって生じたものである。即ち、前者の実施例 2 で用いた溶解塩はテトラフェニルホウ化ナトリウムであり、この物質はリチウムより導電性が高い。更にナトリウム対酸素の原子比で示した塩濃度は極めて小さく $1/12$ のオーダーであるが、本発明の実施例 2 では Li/O が $1/12$ に等しい。塩濃度の低下は、特に低温では導電率を上昇させることは当業者に明らかである。

- 15 -

- 16 -

表 I

No.	ポリマーの種類	分子重	O/Li	脂肪族 トリイソシアネート			CH_3SiCl_3			T. O. A.		
				T-6 $^{\circ}\text{C}$	T-5 $^{\circ}\text{C}$	T-4 $^{\circ}\text{C}$	T-6 $^{\circ}\text{C}$	T-5 $^{\circ}\text{C}$	T-4 $^{\circ}\text{C}$	T-6 $^{\circ}\text{C}$	T-5 $^{\circ}\text{C}$	T-4 $^{\circ}\text{C}$
1	POE	3000	12	38	50	90	24	40	80	20	30	56
2	OE, OP, OE(シーケンス形)	8500	12	38	65	110	34	70	110	30	40	75
3	OE 75% OP 25% ランダム	10000	12	18	39	74	9	25	55	8	24	56
4	OE 75% OP 25% ランダム	10000	20	8	25	70	3	21	57	2	20	57
5	OE 90% OP 10% ランダム	5000	20	21	36	64	9	20	48	8	21	47
6	OE 90% OP 10% ランダム	7500	20	18	25	50	4	20	45	-	-	-
7	OE 80% OP 20% ランダム	4400	20	14	26	63	2	23	58	-	-	-
8	OE 80% MGE 20% ランダム	7000	20	7	27	62	0	21	55	-	-	-

実施例9

3モル%のアリルグリシルエーテルを含有するエチレンオキシドをベースとしてランダムコポリマーを調製した。溶媒化(solvate)アルモキサントタイプの重合触媒を使用すると共通合の際にアリル官能基を維持し得る。このように得られたポリエーテルは、ポリマー100g当たり約50ミリ当量の不飽和を含む。この物質を用い、アゾビスイソブチロニトリル(A. Z. B. N.)の如き遊離ラジカル発生剤の存在下で溶媒除去(ex-solvent)の方法で電解質及び/又は複合電極を形成する。60℃より高温に加熱するだけで、材料の架橋が生じる。A. Z. B. N. を存在させないときは、任意に光増感剤を存在させて放射線架橋(U. V. ; γ...)を行なってもよい。

この架橋材料は常温で非晶質であり、顕著な弾性(破断伸び 500%以下)を有するので、常温で

使用される電気化学電池の製造に特に重要である。即ち、このような電池では使用効率が極めて高く多数サイクルに亘ってほぼ一定であることが要求されるが、従来技術の高分子材料をイオン伝導性材料として用いる電池に於いては特に60℃未満の低温で使用する場合の使用効率が電池の最大欠点の1つであることはよく知られている。

この使用効率の改良は、本発明によって製造される全ての材料について同等に得られる。特に表Iに記載の材料についての十分な改良が得られることが判明した。

出願人 ソシエテ・ナショナル・エルフ・アキナース
代理人 イドロ・カベンツ
代理人 カサキ 川口 義雄